

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029831

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl. C22C 1/09
B22D 19/14
C03C 11/00
C04B 35/80

(21)Application number : 09-202150

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 10.07.1997

(72)Inventor : KIMURA KOICHI
WADASAKO MITSUYUKI
IWATA KOJI
KANEDA KAZUMI

(54) PREFORM FOR METAL MATRIX COMPOSITE, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the amount of expensive inorganic fibers used and to facilitate the penetration of metal matrix into spaces by binding ceramic hollow balls of specific average grain size, inorganic fibers of respectively specified average fiber diameter and average fiber length, and ceramic grains of specific average grain size with a binding material.

SOLUTION: Ceramic hollow balls of 20 to 150 μm average grain size, inorganic fibers of 1 to 10 μm average fiber diameter and 10 to 200 μm average fiber length, and ceramic grains of 1 to 10 μm average grain size are bound with a binding material to prepare a preform for metal matrix composite. It is preferable to regulate the proportions of the ceramic hollow balls, the inorganic fibers, and the ceramic grains to ≥ 20 wt.%, 10 to 60 wt.%, and ≤ 40 wt.%, respectively, and also to regulate the volume fraction of the preform, excluding the spaces in the hollow balls, to 10 to 50%. Glass balloons, etc., are used as the ceramic hollow balls, alumina silica short fibers, etc., are used as the inorganic fibers, and alumina powder, etc., are used as the ceramic grains, and further, colloidal silica, methyl cellulose, etc., are used as the binding material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29831

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 2 2 C 1/09		C 2 2 C 1/09	G
B 2 2 D 19/14		B 2 2 D 19/14	F
C 0 3 C 11/00		C 0 3 C 11/00	B
C 0 4 B 35/80		C 0 4 B 35/80	F
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 項)			

(21) 出願番号 特願平8-202150

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月10日

(71) 出願人 000110604

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 木村 康一

神奈川県横浜市金沢区瀬戸3-37

(72) 発明者 和田 迫 三志

静岡県浜松市初生町525-28

(72) 発明者 岩田 耕治

静岡県浜松市高丘町384-4

(72) 発明者 金田 和巳

静岡県浜松市上島5-5-7-102

(74) 代理人 弁理士 津家 真次 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属基複合材用プリフォーム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】セラミック中空球、無機繊維及びセラミック粒子を併用することにより、高価な無機繊維の使用量を少なくし、且つ、空隙に金属マトリックスを浸透させることが容易な金属基複合材用プリフォーム及びその製造法を提供すること。

【解決手段】平均粒径20～150 μ mのセラミック中空球と、平均繊維径1～10 μ m及び平均繊維長10～200 μ mの無機繊維と、平均粒径1～10 μ mのセラミック粒子と、これらを結合する結合材とからなり、体積分率(セラミック中空球の内部の空隙を除く)が10

～50%のプリフォームとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径20～150 μm のセラミック中空球と、平均繊維径1～10 μm 及び平均繊維長10～200 μm の無機繊維と、平均粒径1～10 μm のセラミック粒子と、これらを結合する結合材とからなる金属基複合材用プリフォーム。

【請求項2】 プリフォームの体積分率（セラミック中空球の内部の空隙を除く）が10～50%であり、且つ、プリフォーム中の前記セラミック中空球、前記無機繊維及び前記セラミック粒子の比率が、それぞれ、20重量%以上、10～60重量%及び40重量%以下である請求項1記載の金属基複合材用プリフォーム。

【請求項3】 前記セラミック中空球がガラスバルーンであり、前記無機繊維がアルミナシリカ短繊維である請求項1又は2記載の金属基複合材用プリフォーム。

【請求項4】 セラミック中空球、無機繊維、セラミック粒子、無機結合材及び有機結合材の混合物に水を加えて混合して得られた可塑性混合物を押出成形し、乾燥、焼成することを特徴とする請求項1、2又は3に記載の金属基複合材用プリフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属をマトリックスとし、無機繊維とセラミック粒子等で強化された金属基複合材のプリフォーム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 鋼やアルミニウム合金等の素材金属に炭素繊維、アルミナ繊維等のセラミック繊維、炭化ケイ素等のセラミックウイスカ耐熱性繊維又はウイスカ、アルミナ及びムライト等のセラミック粒子を埋設して補強すると、その素材金属が通常有する機械的強度や耐磨耗性等の物性をはるかに上回る高物性を有する材料となる。このような無機繊維、ウイスカ及びセラミック粒子等で補強された金属基複合材は、航空機、自動車等の軽量で高物性の素材を求める分野で注目されている。

【0003】 該金属基複合材は、予め、無機繊維、ウイスカ及びセラミック粒子等で構成される所定の形状を有する成形体（プリフォーム）をダイキャスト鑄造機等の金型内に配置し、前記プリフォーム内にマトリックス金属の溶湯を流し込み含浸させる方法により得られる。

【0004】 このようなプリフォームとしては、セラミック粒子とアルミナ短繊維からなるものが、プリフォームの変形、割れ、挽み、溶浸不良等が発生することなく、繊維強化複合材料としての品質に優れることが提案されている（特開平9-14045号公報）。また、特定繊維径の強化繊維と平均粒径10～50 μm の粒子を吸引脱水成形したものが、成形体の収縮や割れを生じることのない健全な複合材料が得られることが提案されている（特開平3-44432号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、セラミック繊維やウイスカを主としたプリフォームは高価となるため、広く普及しているとはいえない。また、セラミック粒子を主体としたプリフォームはセラミック繊維やウイスカを主としたものに比べ強度が低く、プリフォームの強度を確保するためにプリフォームの体積分率を高くすると、空隙に金属マトリックスを浸透させるのが難しくなるといった問題がある。

【0006】 従って、本発明の目的は、セラミック中空球、無機繊維、セラミック粒子を併用することにより、高価な無機繊維の使用量を少なくし、且つ、空隙に金属マトリックスを浸透させることが容易な金属基複合材のプリフォーム及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、平均粒径20～150 μm のセラミック中空球と、平均繊維径1～10 μm 及び平均繊維長10～200 μm の無機繊維と、平均粒径1～10 μm のセラミック粒子と、これらを結合する結合材とからなる金属基複合材用のプリフォームを提供するものである。また、本発明は、セラミック中空球、無機繊維、セラミック粒子、無機結合材及び有機結合材の混合物に水を加えて混合して得られた可塑性混合物を押出成形し、乾燥、焼成する前記金属基複合材用プリフォームの製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明において、セラミック中空球は平均粒径が20～150 μm のものである。また、該中空球の独立気孔の径は10～120 μm の範囲を有するものが好ましい。該中空球は、後述するように、金属基複合材（Metal Matrix Composite、以下、「MMC」とも言う）を製造する際、250～1000 kg/cm^2 程度の鑄造圧力により、独立気孔内部に金属マトリックスが溶浸することが好ましく、これを実現するためには中空球の外殻に微小な気孔や欠陥を有していることが好ましい。かかる中空球の外殻の微小な気孔や欠陥は、中空球の製造時、後述するような可塑性混合物の温練時、成形体焼成時、鑄造の際のプリフォームの予熱時に自然的又は意図的に形成される。また、独立気孔内部への金属マトリックスの溶浸は鑄造圧力によるセラミック中空球の破壊によりものであってもよい。かかるセラミック中空球の具体例としては、ガラスバルーン、アルミナバルーン、シラスバルーン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組合せて使用することができる。また、該中空球のかさ比重は0.1～0.8、好ましくは0.2～0.6である。

【0009】 無機繊維は、平均繊維径1～10 μm 及び平均繊維長10～200 μm のものである。無機繊維と

しては、例えば、アルミナ繊維、アルミナシリカ繊維、セラミック繊維、ムライト繊維、石棉、ロックウール、炭素繊維等の天然又は合成の無機繊維；炭化ケイ素ウイスカ、窒化ケイ素ウイスカ、硼酸アルミウイスカ、チタン酸カリウイスカ等のウイスカ繊維等が挙げられ、これらの1種又は2種を組合わせて使用することができる。

【0010】セラミック粒子は、平均粒径1~10 μ mのものである。セラミック粒子としては、例えば、炭素、黒鉛粉、Al、Si、Ti、Zr、Mg、B、Fe等の金属化合物、炭化物、窒化物等が挙げられ、具体的にはアルミナ粉末、ムライト粉末、コーゼライト粉末、シリカアルミナ粉末、シリカ粉末等であり、これらの1種又は2種を組合わせて使用することができる。

【0011】上記セラミック中空球、無機繊維及びセラミック粒子を結合する結合材としては、特に制限されず、熱処理によりこれらを結合し、金属基複合材用プリフォームとしての必要な強度を得るものであればよい。具体的には、フリット等の粉末状結合材；コロイダルシリカ、アルミナゾル等のゾル状結合材等の無機結合材が挙げられ、これらの1種又は2種を組合わせて使用することができる。その組合せについては、使用するセラミック中空球、無機繊維及びセラミック粒子の組成、融点、反応性、比表面積、粒径等の化学的物性的特性を考慮して決定すればよい。また、本発明においては、有機結合材を配合することもできる。かかる有機結合材としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸ソーダ等が挙げられる。

【0012】本発明の金属基複合材用プリフォームは、体積分率（セラミック中空球の内部の空隙を除く）を10~50%とするのが好ましく、且つ、プリフォーム中の前記セラミック中空球、前記無機繊維及び前記セラミック粒子の比率が、それぞれ、20重量%以上、10~60重量%及び40重量%以下とすることが好ましい。また、前記セラミック中空球を20~80重量%、前記無機繊維が10~60重量%、前記セラミック粒子が10~40重量%とするのが更に好ましい。プリフォームの体積分率が上記の範囲より小さいと強度不足となり易く、体積分率が上記の範囲より大きいと空隙に金属マトリックスが浸透しにくくなる。また、前記セラミック中空球の比率が小さいとプリフォームの強度を確保するために体積分率を大きくする必要が生じ、空隙に金属マトリックスが浸透しにくくなり易い。前記セラミック中空球の比率が大きすぎるとMMCの耐摩耗性が低下する。前記無機繊維の比率が上記範囲より小さいとプリフォームの耐スポーリング性が低下し、前記無機繊維の比率が大きすぎると、プリフォームの体積分率を大きくしたときに空隙に金属マトリックスが浸透しにくくなり易い。

前記セラミック粒子の比率が上記の範囲より大きいとプリフォームの強度を確保するために体積分率を大きくする必要が生じ空隙に金属マトリックスが浸透しにくくなり易い。前記セラミック粒子の比率が小さすぎるとMMCの耐摩耗性が低下する。

【0013】上記、セラミック中空球、無機繊維及びセラミック粒子の好ましい組合せとしては、MMCの用途及び物性によって異なるが、ガラスバルーン、アルミナシリカ短繊維及びムライト粉末；ガラスバルーン、炭化珪素ウイスカ及びアルミナ粉末及びシリカ粉末の組合せが特に好ましい。

【0014】本発明の金属基複合材用プリフォームは、次の製造法により得ることができる。すなわち、セラミック中空球、無機繊維、セラミック粒子及び無機結合材並びに有機結合材に成形助剤として水を加えて混合し、均一な可塑性混合物とする。得られた可塑性混合物は、棒状、円筒状、リング状、円盤状等製品の用途の応じた所定の形状に成形される。かかる成形法としては、特に制限されず、製品の形状に応じて選択すればよく、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法等が挙げられるが、シリンダブロックとして用いられる金属基複合材用のプリフォームのような円筒状のプリフォームの成形法としては押出し成形法が好ましい。また、セラミック中空球とセラミック粒子の密度差が大きいため、スラリーの脱水成形では均一なプリフォームを得ることが難しい。得られた成形体は常温又は加熱下に乾燥して有機結合材を硬化させると共に水分を除く。次いで、焼成を行い本発明のプリフォームを得る。該焼成温度としては、無機結合材の強度が発現する温度範囲であればよい。

【0015】次いで、上記方法により得られた金属基複合材用プリフォームをスグイスキャスト又はダイキャスト等の鋳造機の金型内に配置し、該プリフォーム内にアルミニウム合金等のマトリックス金属の溶湯を流し込み含浸させる方法によりMMCを得ればよい。また、MMC中、プリフォームの体積分率は、10~50%の範囲となるのが好ましい。なお、ダイキャストによる鋳造条件は、特に制限されないが、プリフォーム予熱温度が室温~600°C、溶湯温度が600°C~800°C、金型温度が150°C~300°C、射出温度が0.1~1.0m/秒、鋳造圧力が250~1000kg/cm²とするのが好ましい。このような方法により製造されたMMCはプリフォーム中に存在するセラミック中空球の気孔に金属マトリックスが溶浸し、所望の強度が与えられる。

【0016】該MMCの用途としては、例えば、自動車、航空機の軽量で高物性が要求される部品等が挙げられる。

【0017】

【発明の効果】本発明の金属基複合材用プリフォームは、体積分率を広範囲に設定することができ、しかも金

層マトリックスを注入する際、充填率が高く高品質のMMCが得られる。また、押出し成形等の生産性が高い方法で成形可能であり、且つ繊維含有量を減らすことができるため安価である。

【0018】

【実施例】

実施例1

平均粒径 $50\mu\text{m}$ 、平均独立気孔径 $47\mu\text{m}$ のガラスバルーン100重量部と、平均繊維径 $3\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ のアルミナシリカ短繊維20重量部と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のムライト粉末80重量部と、結合材として、軟化点 600°C のガラス系フリット50重量部と、メチルセルロース15重量部と、水900重量部を混練し、可塑性混合物を得た。該混合物を円筒状に押出し成形した後、 105°C で乾燥し、硬化した成形物を得た。この成形物を 900°C の温度で1時間焼成することにより、フリットを軟化させ、強化材とガラスバルーンを結合させた。このようにして得られたプリフォームは密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ で体積分率（ガラスバルーンの内部の空隙を除く）は18%であった。次いで、該プリ

フォームを 600°C に予熱した後、金型にセットし、これに、 800°C のアルミニウム合金（JIS規格ADC12）の溶湯を流し込み、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧し、溶湯が完全に凝固するまで保持しMMCを得た。該MMCを切断し、ガラスバルーン内部のアルミニウム合金の含浸状態を金属組織光学顕微鏡写真で評価した。結果を図1に示した。

【0019】図1より、アルミニウム合金は繊維及び粒子間の結合材の存在しない微細な連通空隙とガラスバルーン内部に均一に含浸されていた。また、該MMCは優れた耐摩耗性を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたアルミニウム基複合材の光学顕微鏡金属組織写真（ $\times 1750$ ）を示す。

【符号の説明】

- A アルミニウム合金
- B ガラスバルーン
- C ムライト粒子
- D アルミナシリカ繊維

【図1】

